

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11086820 A**

(43) Date of publication of application: **30.03.99**

(51) Int. Cl.

H01M 2/12
H01M 10/40

(21) Application number: **09243687**

(22) Date of filing: **09.09.97**

(71) Applicant: **HITACHI LTD**

(72) Inventor: **KOBAYASHI MORIO**
MATSUKI KATSUYUKI

(54) SECONDARY BATTERY

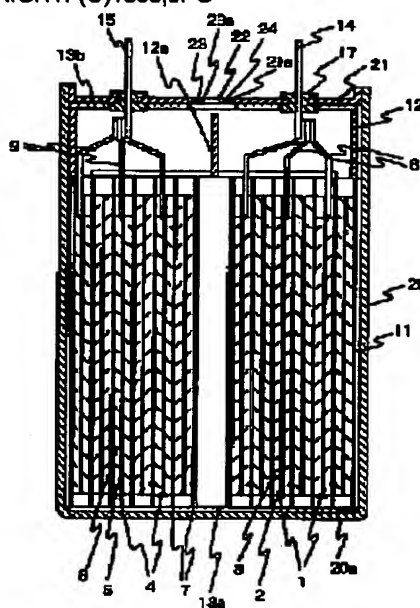
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve safety and quality of a battery by inserting a safety valve clad with a metal thin film on a metal sheet with a valve hole to close the valve hole into a hole section or a holed recess provided at a part of a battery case, and sealing its junction by peripheral welding.

SOLUTION: A metal sheet 23 and a metal thin sheet 24 are strongly clad crimp-connected by interatomic connection, and sealing performance is complete. The cleavage pressure of a safety valve is determined by the size of a valve hole 23a and the material and thickness of the metal thin sheet 24, thus the operating pressure of the safety valve can be set freely. The thickness of the metal thin sheet 24 is uniform and nearly equal to the thickness of a thick sheet before cladding, the hole diameter of the valve hole 23a is obtained by a press with high dimensional precision, and the operating pressure of the safety valve is kept accurate with little dispersion. When the temperature of a battery rises due to an overcharge or a short circuit and the pressure in a container section 20 is increased to a set pressure, the metal thin sheet 24 which is a weak

section is cleaved, and the explosion of a battery case is prevented.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-86820

(43)公開日 平成11年(1999) 3月30日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 M 2/12
10/40

識別記号

1 0 1

F I

H 0 1 M 2/12
10/40

1 0 1

Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平9-243687

(22)出願日

平成9年(1997) 9月9日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 小林 守夫

栃木県下都賀郡大平町大字富田800番地

株式会社日立製作所冷熱事業部内

(72)発明者 松木 勝行

栃木県下都賀郡大平町大字富田800番地

株式会社日立製作所冷熱事業部内

(74)代理人 弁理士 小川 勝男

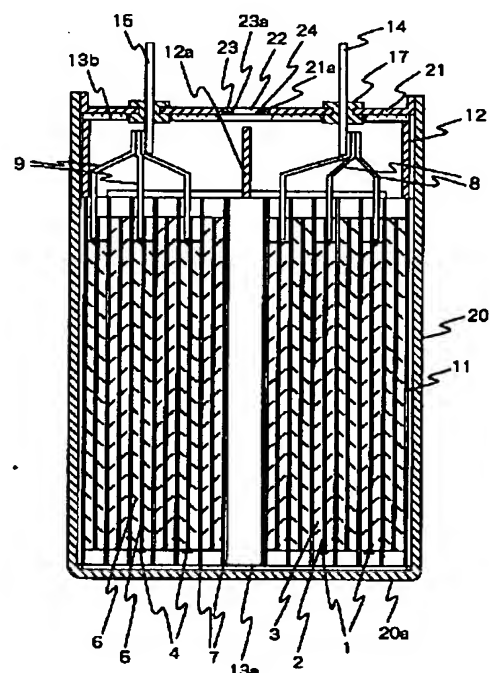
(54)【発明の名称】 二次電池

(57)【要約】

【課題】安全弁の動作圧力のばらつきを改善した高精度の安全弁構造とすることと、安全弁溶接部の漏れを防止する溶接構造とする。

【解決手段】弁孔付金属板に金属薄板をクラッドした安全弁を、金属製電池ケースの一部に設けた穴部や開放穴付の溝部に嵌合させて、安全弁の外周部を全周溶接により密閉した二次電池。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】フィルム状の正極および負極をセパレータを介して対向させて配置してなる電極群と電解液とを備えた、発電要素を金属製の容器部と蓋部とを有する電池ケース内に密封収納した二次電池において、弁孔付金属板に金属薄板をクラッド閉塞した安全弁を前記金属製電池ケースの一部に設けた穴部または開放穴付凹み部または開放穴付周囲立上部に嵌合させ、その接合部を全周溶接により密閉した二次電池。

【請求項 2】金属薄板クラッド金属板の板厚が電池ケースの穴部周辺または凹み部周辺または立上部の板厚に対し、50～150%の厚さである請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 3】安全弁の金属薄板が電池ケースの内側に位置するように取り付けられた請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 4】複数の弁孔付金属板に金属薄板を全面クラッドして弁孔を閉塞した後に各弁孔を中心部として弁孔よりも大きな形状に打ち抜いた安全弁を使用した請求項 1 記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気自動車、電動カート等の移動体機器、ビデオカメラ、パソコン等の携帯機器、停電時のバックアップ機器、電力貯蔵用機器、及びセキュリティ機器等の製品の電源として使われる二次電池の異常時に、ガスを放出することにより電池の爆発を防止する安全弁に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来の電解液二次電池の安全弁は、電池容器の一部に切り込みやプレス等により部分的に弱点溝を設けたり、電池容器に設けたガス放出用孔を金属箔等の薄膜により密封し、電池の短絡や過充電等の温度上昇やガス発生により電池内圧が上昇したときに、前記弱点溝や金属薄膜を破断して電池内のガスを放出し、電池の爆発を防止していた。例えば、特開平6-140012 号公報に記載の技術では、電池内部に透通する弁孔と、この弁孔を弾性体の押圧手段により閉じる弁体からなる安全弁が示されている。また比較例として、電池容器の一部をなす封口板に開けた弁孔の上に弁孔より大きな径のアルミ箔を置き、このアルミ箔の周辺を変成ポリプロピレンで接着して弁孔を閉塞した安全弁が紹介されている。また、特開平6-36752号公報に記載の技術では、電池容器の一部をなす封口板に開けられた放圧用孔と、放圧用孔に対応する箇所設けられた溝によりその底部に弁膜が形成された薄膜を前記封口板にレーザ溶接により密封した安全弁が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記特開平6-140012 号公報に記載の技術は、弁孔を閉じるのに弁体を弁孔に押圧する手段によって構成されている

為、電池内部からの電解液の密閉性に問題がある。このため、弁体と弁孔との間にグリスを充填する等の電解液漏洩防止策が行われている。しかし、押圧による接触では電解液の漏洩を完全に防止することはできないため、電解液が漏れて電池内の電解液が不足すると、充電電気容量が減って電池寿命が短くなるばかりでなく、漏洩した電解液は腐食性であるので電池容器や周辺の機器を腐食させるという問題がある。また、弁孔にアルミ箔を変成ポリプロピレンで接着閉塞した安全弁は、接着剤が電池内の電解液や大気中の各種ガスとの反応や風化作用により接着力が落ち、電池寿命との関係から長期間の密閉性を保つには問題がある。また上記特開平6-36752号公報に記載の技術では、50～60 μ mの薄膜にプレスやエッチングにより溝加工を行い、溝底部に20～33 μ mの弁膜を形成している。従って、薄膜から更に薄い弁膜を形成するプレスやエッチング加工のばらつきにより、弁膜の厚さを精度よく形成することが困難であり、安全弁の動作圧力がばらつくという問題があった。さらに、強度を必要とする電池容器の一部である板厚の厚い封口板に板厚の薄い金属薄膜を直接レーザ溶接するために、熱容量の少ない金属薄膜が先に高温となって溶けてしまい溶接部に穴が開いたり、金属薄膜が溶接により痩せて溶接欠陥部ができるという問題があった。

【0004】本発明は上記従来技術の問題点を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、生産性が高く精度のよい動作圧力を備えた安全弁により、電池の安全性や品質の向上を図った二次電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するために、フィルム状の正極および負極をセパレータを介して対向させた電極群と電解液からなる発電要素を金属製の電池ケース内に密封収納した二次電池において、弁孔付金属板に金属薄膜をクラッドして弁孔を閉塞した安全弁を電池ケースの一部に設けた穴部または穴付凹み部に嵌合させ、その接合部を全周溶接により密封した。また金属薄板クラッド金属板の板厚を前記電池ケースの溶接部板厚とほぼ同一厚さとした。さらに安全弁は複数の弁孔を開けた金属板に金属薄板を全面にクラッド圧着した後に、各弁孔を中心として打ち抜いて生産したものである。

【0006】斯かる本発明によれば、圧力により破裂する圧力弁体である金属薄板が、加工により厚さ調整することなく、ほぼ原板のままの精度の高い板厚なので、安全弁の動作圧力がばらつきなく正確に作動する。また、安全弁の溶接がほぼ同じ板厚同士を接続するので溶接性がよく、溶接加工の歩留まりを向上し信頼性の高い二次電池とすることができる。さらに安全弁の生産がクラッド圧着加工とプレス打ち抜き加工により完成するので生産性が高く、高品質の安全弁が安価にできるものであ

る。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わる二次電池の一実施の形態を、リチウムイオン二次電池を例にして図面を参照しながら説明する。図1は、本発明の二次電池の一実施の形態を示す構造縦断面図であり、図2は図1の安全弁取り付け部の拡大断面図である。同図において、1は正極であり、帯状のアルミ箔からなる正極集電体2の両面に無機リチウムインターカレーション・デインターカレーション材料を正極活物質とする正極合剤3（例えば活物質として LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 等、導電材としてカーボン、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを混合調整したもの）を塗布プレスして保持させたものである。4は負極であり、帯状の銅箔からなる負極集電体5の両面にリチウムインターカレーション・デインターカレーションのカーボン材料を負極活物質とする負極合剤6（例えば活物質として黒鉛、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを混合調整したもの）を塗布プレスして保持させたものである。7はセパレータであり、ポリエチレン、またはポリプロピレン等の熱可塑性樹脂の微多孔性薄膜もしくは不織布からなる。

【0008】なお、ポリエチレンフィルムは温度が上昇した時、フィルム自身の溶融によって前記微多孔が閉じるシャットダウン開始温度が約130℃であり、ポリプロピレンフィルムのシャットダウン開始温度は約150℃である。つまり、電池が内部短絡や外部短絡等の異常状態により温度上昇した場合に、セパレータの熱可塑性樹脂が溶けて微多孔や不織布の目詰まりを生じて、正負極間のイオンの移動を遮断することにより電池の電流を遮断し、電池を保護する働きがある。

【0009】上記、正極1と負極4はセパレータ7を介して対向した状態で渦巻き状に巻回され、電極群11を形成している。この場合、セパレータ7は正極1、負極4よりも若干幅広く巻かれており、さらに巻芯部および巻き終わり部において数回セパレータ7が単独で巻かれており、正極、負極間及び電極群周囲との絶縁性を持たせている。この電極群11は電解液（図示せず）に浸漬されて発電要素となる。上記電解液は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 等のリチウム塩を電解質として有機溶媒（プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート等の単独または混合物）に溶解したものが使われる。20は金属製の容器部でステンレス鋼、ニッケルメッキ鉄、ニッケルメッキ銅やアルミニウム等が使われ、上記電極群11と電解液からなる発電要素を容器部に収納し、金属製の蓋部21を被せて溶接等により密封し、電池ケースとしたものである。蓋部21は容器部20と溶接する関係上、同じ材質の金属がよい。また、容器部20内の容器底部20aおよび蓋部21側には電池

内充電部と電池ケースとの電気絶縁性を保つために、絶縁板13a、13bが設置されている。絶縁板は安全弁の動作を阻害しないように安全弁の位置する場所は穴が開けられている。8は短冊形アルミニウム材の正極リードであり、正極1の正極集電体2とアルミニウム材の正極端子14に溶接等により接続されている。9は短冊形ニッケル材又は銅材の負極リードであり、負極4の負極集電体5とニッケル又は銅材の負極端子15に溶接等により接続されている。なお、正極リード8および負極リード9は中・大形電池となると1本では電流容量が取れないので、複数個のリード線を接続する必要がある。12は円筒形状の絶縁デスタントであり、電極群11と蓋部21間に、正極リード8および負極リード9を絶縁分離する分離板12aを円筒内に設けて各極リード線を収納する独立空間を確保すると共に、電極群11が電池ケース内で移動しないように押さえている。したがって、複数個からなる正極リード8および負極リード9は、お互いに分離板12aにより分離されており、接触することなしに絶縁が保たれる。

【0010】正極端子14、負極端子15は、蓋部21に、ガラスまたはプラスチック層を介在させて電気絶縁をすると共に、密封性を持たせたハーメチックシール17により貫通固定され、端子ケース外に出た部分が外部との電気接続部となる。

【0011】蓋部21に設けられた穴21aには、安全弁22が穴21aにぴったり合うように埋め込まれて、外周部で全周レーザ溶接等により溶接されている。安全弁22の取り付け場所は、電池ケースの一部であれば容器部20でも良く、蓋部21に限定されるものではない。安全弁22は、基材としてステンレス鋼、ニッケルメッキ鉄、ニッケルメッキ銅やアルミニウム等の金属板23が使われ、中心部に弁孔23aが開けられ、金属板23全面に金属薄板24がクラッド圧着されて弁孔23aを閉塞している。

【0012】金属薄板24はアルミ箔、ニッケル箔、ステンレス箔等の耐電解液性および耐腐食性の金属が適している。

【0013】安全弁22の製造方法としては、金属板23のシート材に複数個の弁孔23aをプレス加工により開けておき、金属板23に金属薄板24を重ね合わせてクラッド圧着加工をした後に、弁孔23aを中心にして弁孔よりも大きい形状に外周をプレス打ち抜きにより生産する。金属板23と金属薄板24のクラッド圧着接合は同種金属間および異種金属間でも可能であり、その結合は原子間結合により強力に接合されており、密封性は完全である。

【0014】したがって、高品質、高精度の安全弁が同時に大量生産できるので、安価である。弁孔23aの大きさと金属薄板24の材質・板厚で安全弁の開裂圧力が決められるので、安全弁の動作圧力が自由に設定でき

る。さらに、金属薄板はクラッド前の原板の厚さにほぼ等しく均一であり、弁孔もプレスにより寸法精度の高い孔径が得られるので、安全弁の動作圧力がばらつき少なく正確である。

【0015】さて、電池の過充電や短絡等により温度が上昇し、電池ケース 11 内の圧力が高圧になって設定圧力になると、弱点部である金属薄板 24 が開裂し、電池ケースの爆発を防止する。

【0016】図 3 は安全弁 22 の他の実施の形態を示す取り付け構造図であり、蓋部 21 の一部に中心部に開放穴 21c を有する凹み部 21b を設け、この凹み部内に安全弁 22 を嵌合させて安全弁 22 の外周と凹み部周辺の接合部を全周レーザ溶接等により溶接したものである。

【0017】また図 4 は安全弁 22 の更に他の実施の形態を示す取り付け構造図であり、蓋 21 の一部に中心部に開放穴 21c を有する輪状の立上部 21d を設け、この立上部 21d 内に安全弁 22 を嵌合させて安全弁 22 外周と立上部 21d の接合部を全周レーザ溶接等により溶接したものである。

【0018】上記全ての実施例において、安全弁 22 の金属薄板 24 は電池ケース 20 の内側に位置させることが望ましい。つまり、金属薄板 24 は $10 \sim 100 \mu m$ の薄い金属箔からできており、電池の加工工程や取り扱い等で傷付き破れやすいので、外部から触れにくい場所に設置するのがよい。また、レーザ溶接する関係から安全弁の金属板 23 と蓋部 21 の材質は同じにする必要がある。さらに、安全弁 22 の金属薄板をクラッドした金属板の厚さ t は電池ケースの一部に設けられた穴 21a 周辺または凹み部 21b 周辺または立上部の板厚 T に対し $50 \sim 150\%$ が望ましい。つまり、板厚の差が大きいとレーザ照射したときに、熱抵抗の差により熱容量の小さい薄板の方が早く溶けてしまい、溶接不良となるからである。実験の結果では、 $t/T = 0.5 \sim 1.5$ の範囲で溶接される母材の熱流がバランスし、溶接歩留まりが良好であった。

【0019】また、図 3、図 4 に示すように安全弁の弁孔 23a と電池ケース側取り付け部の開放穴 21c が重ね合わさる場合は、弁孔 23a の直径 d と開放穴 21c の直径 D の大きさを比較し、小さい方の直径で安全弁の作動圧力が決定される。

【0020】次に、本発明による非水電解液二次電池の組み立て方法について説明する。組み立ての前に、蓋部 21 には正極端子 14、負極端子 15 がハーメチックシールにより貫通固定され、安全弁 22 も溶接されて蓋部組品として準備される。したがって、安全弁の取り付けが部品の状態で行われるので生産性が良い。組み立て順としては、帯状の正極 1 および負極 4 をセパレータ 7 を介して渦巻き状に巻回していく。この時、正極リード 8 を正極集電体 2 に、負極リード 9 を負極集電体 5 に、そ

れぞれスポット溶接または超音波溶接により必要数だけ順次取り付けながら正負極を巻回し、巻き終わり部はテープで止めて電極群 11 を作る。このとき、電池容量の大きさにより取り付けるリード線の本数は増減される。次に、容器の底部 20a 側から絶縁板 13a、電極群 11、絶縁デスタント 12 の順に入れ、正極リード 8、負極リード 9 をそれぞれ束ねて纏めておく。それから絶縁板 13b を電池の蓋 21 の裏側に重ね合わせ、正極リード 8、負極リード 9 を蓋部 21 の正極端子 14、負極端子 15 に溶接する。次に容器 20 の開口部から電解液を注入し、蓋 21 を容器 20 に被せて容器 20 の開口部と蓋 21 を溶接により密封して電池組み立ては完成する。

【0021】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、フィルム状の正極および負極をセパレータを介して対向させた電極群と電解液とからなる発電要素を金属製の電池ケースに密封した二次電池において、弁孔付金属板に金属薄板をクラッドした安全弁を前記電池ケースの一部に設けた開放穴付の取り付け溝に嵌合させ、その接合部を全周溶接により密封した。したがって、均一な厚さの金属薄膜と均一な大きさの弁孔および開放穴により精度のよい安全弁の動作圧力が得られ、安全性の高い防爆性能を持った二次電池が得られ、生産性もよい。また、金属薄板をクラッドした金属板の厚さと電池ケースの取り付け部の厚さをバランス良くしたので、レーザ溶接が確実にでき、加工歩留まりおよび電池のガス漏れ信頼性が向上した。さらに、安全弁の破裂弁体となる金属薄板を電池ケースの内側に位置するように取り付けしたので、電池の取り扱い時に外傷による金属薄板の損傷防止ができ、高品質の電池が得られる。一方、安全弁の生産においても、プレス加工とクラッド圧着加工のみにより寸法精度の高い高品質の安全弁を大量に安価に生産できるものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の二次電池の一実施の形態を示す構造断面図である。

【図 2】図 1 の安全弁取り付け部の拡大図である。

【図 3】本発明の二次電池の安全弁取り付け構造の他の実施の形態を示す断面図である。

【図 4】本発明の二次電池の安全弁取り付け構造のさらに他の実施の形態を示す断面図である。

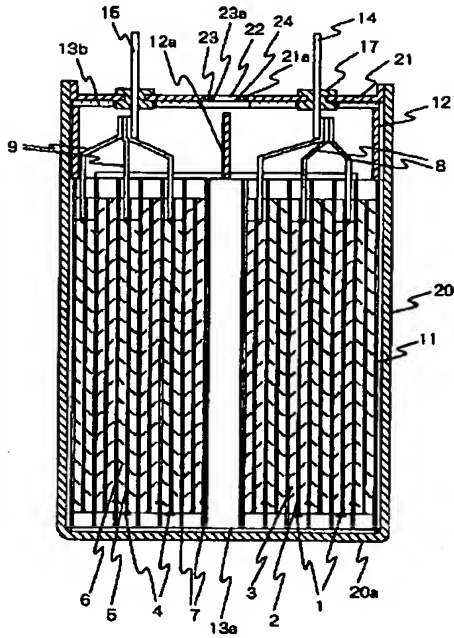
【符号の説明】

1…正極、2…正極集電体、3…正極合剤、4…負極、5…負極集電体、6…負極合剤、7…セパレータ、8…正極リード、9…負極リード、11…電極群、12…絶縁デスタント、12a…分離板、13a、13b…絶縁板、14…正極端子、15…負極端子、17…ハーメチックシール、20…容器部、20a…容器底部、21…蓋部、21a…穴、21b…凹み部、21c…開放穴、21d…立上部、22…安全弁、23…金属板、23a…

弁孔、2 4 …金属薄板。

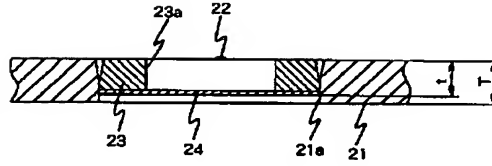
【図 1】

図 1



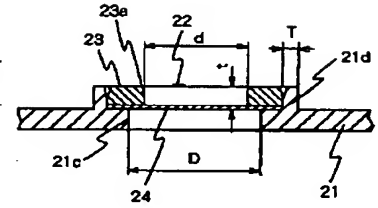
【図 2】

図 2



【図 4】

図 4



【図 3】

図 3

